

DE19649565

Patent number: DE19649565
Publication date: 1998-06-04
Inventor: GRUENHAGEN HANS-HEINRICH DR (DE);
 BREITENBACH JOERG DR (DE); ROSENBERG
 JOERG DR (DE)
Applicant: KNOLL AG (DE)
Classification:
 - **international:** C11D11/00; C11D17/00; C11D17/06; C11D11/00;
 C11D17/00; C11D17/06; (IPC1-7): C11D11/00;
 C11D17/00
 - **europaean:** C11D11/00D; C11D17/00H8T6; C11D17/06
Application number: DE19961049565 19961129
Priority number(s): DE19961049565 19961129

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19649565

Method for the production of high density detergent formulations that decompose quickly in the washing bath, characterized in that the feed material mixture is subjected to a kneading and mixing process, followed by forming by calendering.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 196 49 565 A 1

⑤ Int. Cl.⁶:
C 11 D 11/00
C 11 D 17/00

21	Aktenzeichen:	196 49 565.2
22	Anmeldetag:	29. 11. 96
43	Offenlegungstag:	4. 6. 98

DE 196 49 565 A 1

71) Anmelder:
Knoll AG, 67061 Ludwigshafen, DE

72) Erfinder:
Grünhagen, Hans-Heinrich, Dr., 67071
Ludwigshafen, DE; Breitenbach, Jörg, Dr., 68199
Mannheim, DE; Rosenberg, Joerg, Dr., 67158
Ellerstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Verfahren zum Herstellen von Granulaten eines Wasch- oder Reinigungsmittels
- ⑤7 Verfahren zur Herstellung von Waschmittelformulierungen hoher Dichte und schnellem Zerfall in der Waschlösung, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der Einsatzstoffe einem Knet- und Mischprozeß unterzogen wird, woran sich eine Formgebung durch Kalandrierung anschließt.

DE 196 49 565 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Herstellen von festen, geformten Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere eines Waschmittels für die Textilwäsche.

Auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe, insbesondere auf dem Gebiet der pulverförmigen Waschmittel für Textilien, besteht derzeit ein Trend zur Herstellung von Produkten mit erhöhten Pulverschüttgewichten und von stärker aufkonzentrierten Gemischen von Inhaltsstoffen.

Aus dem Stand der Technik sind insbesondere Granulate mit einem Gehalt an Trägersubstanzen und daran adsorbierten flüssigen oder pastenförmigen Tensiden, insbesondere entsprechenden nichtionischen Tensiden bekannt.

Bisher bekannte Herstellungsverfahren sind meist aufwendig. Zunächst wird eine wäßrige Aufschlämmung der Trägersubstanz hergestellt, die dann durch Sprühtrocknung in ein körniges poröses Vorprodukt überführt werden muß. Die Mitversprühung der genannten schmutzablösevermögenden Substanzen und ihre vorhergehende Einarbeitung in die wäßrige Aufschlämmung verbietet sich in der Regel wegen der Alkalität dieser Aufschlämmung, bei der die genannten schmutzablösevermögenden Substanzen wegen ihrer Esterfunktionen normalerweise nicht ausreichend stabil sind.

Ein weiteres Problem der Herstellung von Waschmitteln hoher Schüttdichte bzw. massiven Matrices ist ihr schneller Zerfall bei Eintritt in ein wäßriges Medium. Dies ist eine zwingende Voraussetzung für den Wascherfolg. In diesem Sinne ist es zu vermeiden durch hohe lokale Konzentration der Waschmittel Inhaltsstoffe wie z. B. Bleichmittel eine Schädigung der Wäschefaser herbeizuführen.

Die EP-A 0 518 888 beschreibt die Herstellung von festen, gut rieselfähigen und in ihrer speziellen Formgestaltung vorherbestimmbaren Granulaten der Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln ermöglichen- wobei gleichzeitig die Einstellung deutlich erhöhter Schüttgewichte zugänglich werden soll. Dabei erfolgt jedoch eine Abschlagtechnik im Sinne eines Heißabschlages. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß hohe Staubanteile und ein verschmieren des austretenden Schmelzestranges auf der notwendigen Lochscheibe zu Spezifikationsabweichungen im Produkt führt. Wird keine gleichmäßige Verteilung der zu verarbeitenden Formmasse über den gesamten Querschnitt der Formgebungsplatte erreicht, so tritt die Masse aus den einzelnen Öffnungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aus. Damit werden aber die austretenden Stränge von dem vor der Formgebungsplatte rotierenden Messer in unterschiedlich lange Granulate geschnitten. Ein gleichmäßiges Produkt kann so nicht erhalten werden.

Die EP-A 0436 786 beschreibt die Herstellung von Extrudateilchen für pharmazeutische Granulate durch eine Druckluft-Abschlagtechnik.

Die EP-A 0240 904 beschreibt die Herstellung von kalandrierten pharmazeutischen Formen durch die Einführung eines thermoplastischen wirkstoffhaltigen Schmelzbandes in eine nachfolgende Kalandriervorrichtung bestehend aus zwei gegenseitig rotierenden Formwalzen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung von gleichmäßigen Formkörpern eines Wasch- oder Reinigungsmittels, insbesondere eines Waschmittels für die Textilwäsche, in besonders wirtschaftlicher Weise erlaubt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von festen, geformten Wasch- und Reinigungsmitteln gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Gemisch der Einsatzstoffe einem Knet- und Mischprozeß unterzogen und nach Extrusion durch Kalandrierung ausgeformt wird.

Feste geformte Wasch- und Reinigungsmittel im Sinne dieser Erfindung sind Mittel, die eine Tabletten-, Kissen-, Pastillen-, Mandel- oder Brikettform aufweisen. Sie enthalten mindestens eine unter den Verarbeitungsbedingungen feste Komponente, wobei es sich bei dieser festen Komponente im wesentlichen um anorganische Gerüstsubstanzen handelt.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozeß unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlfsstoffe zusammenfassen kann und die unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkomponenten, opt. Aufheller u. Hilfsstoffe, zu den Vergrauungs- Korrosions-, Schauminhibitoren, Enzyme, Stabilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe und Stellmittel zu zählen sind und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutz-abstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen.

Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe bezeichnet. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe, die aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können, sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt (Ethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Polymer, Velvetol®, Hersteller Rhone-Poulenc).

Auch solche schmutzablösevermögende Polymere können eingesetzt werden, die Ethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat-Gruppen in Molverhältnissen von 9 : 1 bis 1 : 9 enthalten. Andere Monomereinheiten, beispielsweise Propylenglykol, Polypropylenglykol, Alkylen- oder Alkenylendicarbonsäuren, Isophthalsäure, carboxy- oder sulfosubstituierte Phthalsäureisomere können im schmutzablösevermögenden Polymer enthalten sein. Auch endgruppenverschlossene Derivate, das heißt Polymere, die weder freie Hydroxylgruppen noch freie Carboxylgruppen aufweisen, sondern beispielsweise C₁₋₄-Alkylgruppen tragen oder mit einbasigen Carbonsäuren, beispielsweise Benzoesäure oder Sulfobenzoesäure, endständig verestert sind, können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Geeignet sind auch die aus EP241985 bekannten Polyester, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind, die in EP 253567 eingesetzten Soil-release-Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylen glykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt, die aus EP 272 033 bekannten, zumindest anteilig durch C₁₋₄-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossenen Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten, die in EP 274907 genannten sulfoethyl-endgruppenverschlossenen terephthalathaltigen Soil-release-Polyester, die durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen hergestellten Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C₂₋₄-Glykol-Einheiten der EP 357 280, die aus EP 398 133 bekannten kationischen Soil-releases-Polyester mit

Amin-, Ammonium- und/oder Aminoxid-Gruppen und die kationischen Soil-release-Polyester mit ethoxylierten, quaternierten Morpholin-Einheiten der EP 398 137. Gleichfalls geeignet sind Polymere aus Ethylenterephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50 : 50 bis 90 : 10 beträgt und deren Einsatz in Waschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben ist, sowie Polymere mit Molgewicht 15000 bis 50000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2 : 1 bis 6 : 1 beträgt, die gemäß DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden können.

Die Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen enthalten weiterhin als Trägermaterialien einen oder mehrere anorganische Gerüststoffe (sogenannte "Builder").

Geeignete anorganische Builder sind beispielsweise Aluminosilicate, Silicate, Carbonate und/oder Phosphate.

Als Phosphate können Orthophosphate oder Polyphosphate, insbesondere Pentanatriumtriphosphat eingesetzt werden. Weitere geeignete anorganische Builder sind Carbonate oder Bicarbonate.

Diese können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Natrium-, Lithium- und Magnesium-carbonate und Bicarbonate verwendet, besonders bevorzugt Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat. Ebenso eignen sich beispielsweise Aluminosilicate mit Ionenaustauschereigenschaften (Zeolithe), vor allem Natriumaluminosilicate. Man kann auch amorphe oder kristalline Silikate wie beispielsweise Disilikate in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, bevorzugt Natrium-, Lithium- oder Magnesiumdisilikate, verwenden.

Die anorganischen Gerüstsubstanzen können in Mengen von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% eingesetzt werden.

Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise neben den anorganischen Buildern auch noch organische Co-Builder. Als solche eignen sich Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure oder Polycarboxylate. Geeignete Polycarboxylate sind beispielsweise Copolymerisate von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis von 10 : 90, bevorzugt 30 bis 70 bis 90 bis 10, mit Molekulargewichten von 2000 bis 250 000, vorzugsweise 5000 bis 100 000, oder Terpolymerisate mit Molekulargewichten von 25 000 bis 100 000 aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis von 10(MA) : 90(AS+VE) bis 95(MA) : 5(AS+VE), wobei das Verhältnis von Acrylsäure zu Vinylester 20 : 80 bis 80 : 20 Gew.-% betragen kann. Die organischen Co-Builder werden üblicherweise in Mengen von bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% zusammen mit anorganischen Buildern eingesetzt.

Weiterhin enthalten die Formulierungen übliche Tenside. Die Tenside setzen die Grenzflächenspannung des Wassers herab und verleihen dadurch der Waschlösung ihr großes Netzvermögen. Sie fördern das Abheben des Schmutzes und dispergieren den Schmutz, d. h. sie emulgieren den Fettschmutz und suspendieren den Pigmentschmutz. In den erfindungsgemäßen Zubereitungen befindet sich meist eine Kombination mehrere Tenside, die hauptsächlich anion. Natur, teils auch nichtionogen sind.

Innerhalb der Tensidkombination können Spezialseifen (d. h. Seifen aus besonders ausgewählten langkettigen Fettsäuren) als Mittel zur Schaumdämpfung oder Schaumregu-

lierung (Schauminhibitoren) dienen.

Andere anionaktive Tenside sind die Fettalkohol(äther)sulfate, Alkylsulfonate, Schwefelsäureester der Äthoxylate von Alkylphenolen, Sulfobernsteinsäureester und Monoglyceridsulfate.

Nichtionogene Tenside (Nonionics, Niotenside) enthalten Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäureamide, an deren funktionelle Gruppen Polyäthylenoxidentketten angelagert sind (Äthoxylate). Andere Typen bestehen aus einem Polypropylenoxid, an das beiderseits Äthylenoxid ankondensiert wurde (Polyäther, z. B. Pluronic) und auch die Fettaminoxide zählen zu den Nonionics.

Als Bleichmittel dient vorzugsweise Natriumperborat, das oberhalb von 60°C zunehmend Aktivsauerstoff abspaltet, der eine Reihe von Verschmutzungen, wie z. B. Obst-, Gemüse- oder Rotweinflecken, oxidativ abbaut.

Für Waschttemperaturen unter 60°C gelangen sog. Perborataktivatoren zur Anwendung, d. h. Acylverbindungen, die in alkal. Waschflotte mit H₂O₂ unter Bildung von Peroxysäuren reagieren: Beispiel: 1,3,4,6-Tetraacetylglukoluril.

Optische Aufheller (Weißtöner), die auf die Faser aufziehen und ultraviolette Strahlen in blaues sichtbares Licht umwandeln, welches den sonst vorhandenen Gelbstich weißer Wäsche kompensiert. Zur Anwendung gelangen Stilben-, Pyrazolin-, Cumarin- und Benzoxazolderiv.

Als Waschhilfsstoffe werden sogenannte Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger) eingesetzt, die verhindern sollen, daß der von der Faser abgelöste Schmutz aus der Flotte wieder auf die Faser aufzieht. Dazu zählen z. B. Polyvinylpyrrolidone, Copolymere des Vinylpyrrolidons und auch Polymere des Vinylpyridins bzw. Vinylpyridin-N-oxids. Es werden aber auch Cellulosederivate insbesondere Carboxymethylcellulose, eingesetzt.

Alkalisilicate (Wasserglas) sorgen bei Vollwaschmitteln für die Einstellung des optimalen pH-Wertes; sie haben gewisses Dispergiervermögen und eine Korrosionsschutzwirkung. Magnesiumsilicat dient als Stabilisator für die Perboratbleiche, indem es Kupfer-, Mangan- und Eisenionen bindet.

Für die Verwendung eines Waschmittels in der Trommelwaschmaschine ist eine Schaumsteuerung durch Schauminhibitoren (vgl. Schaumverhütungsmittel) unerlässlich, z. B. durch Seifen längerkettiger Fettsäuren (Behenate), Trialkylmelaminderiv. oder Silicone (vgl. Schmadel und Kurzendörfer (Waschmittelchemie, Heidelberg: Hüthig 1976, S. 121-136) – Andererseits läßt sich der Schaum auch stabilisieren, z. B. durch Alkylharnstoffe als Schaumstabilisatoren. Zur leichteren Beseitigung von Eiweiß- und Stärkeverschmutzungen auf dem Waschgut können Enzyme, vor allem alkaliresistente Proteasen und Amylasen zugesetzt werden, beispielsweise Enzyme wie Proteasen, Lipasen, Amylasen oder Cellulasen wie sie für Wasch- und Reinigungsmittel üblich sind, oder Mischungen solcher Enzyme. Die Enzyme sind kommerziell erhältlich und werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt.

Die Formulierungen können auch Farbübertragungsinhibitoren enthalten. Geeignete Farbübertragungsinhibitoren sind beispielsweise wasserlösliche Homopolymere des N-Vinylpyrrolidons (VP) oder des N-Vinylimidazols (VI) oder Copolymere aus den genannten Monomeren mit Molekulargewichten von 2000 bis 50 000. Bevorzugte Farbübertragungsinhibitoren sind vernetzte VI-VP-Copolymere, die VI und VP im Molverhältnis von 20 bis 80 bis 90 bis 10 enthalten und mittleren Teilchengrößen von 0,1 bis 500 µm. Die Farbübertragungsinhibitoren werden üblicherweise in Mengen von 0,05 bis 5, bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.-% eingesetzt.

Rieselhilfen (Anti-caking Agents) wie z. B. Toluolsulfo-

nate sollen das Verklumpen der Waschmittel durch Luftfeuchtigkeit verhindern. Sie können in den erfindungsgemäßen Granulaten auch das Verbacken der Granulate verhindern und tragen bei den kalandrierten Produkten zur besseren Ablösung aus dem Kalandrierer bei. Demselben Zweck als sogenanntes neutrales Stellmittel dient auch Natriumsulfat, das daneben staubbindend wirkt.

Riechstoffe (Parfümöle) haben die Aufgabe, während des Waschvorgangs auftretende Laugengerüche zu überdecken und der Wäsche einen angenehmen Geruch zu verleihen, vgl. Parfüms und Zilske (Dragoco Rep. 21 (1974) 231-241).

Weiter können die erfindungsgemäßen Zubereitungen Mikrobizide, Hydrotropika und Farbstoffe in geringen Mengen enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform können den Formkörpern zur zusätzlichen Zerfallsbeschleunigung weitere Tenside zugegeben werden, beispielsweise anionische Tenside wie Dodecylsulfate, Cetylstearylsulfate, Dioctylsulfosuccinate und Sulfonate wie Alkylsulfonate, Kationentenside, amphotere Tenside wie Lecithin und insbesondere auch solche mit Betain-Struktur wie die Tego-Betaine, oder Steinapol-Typen, sowie Sulfobetaine, nicht ionische Tenside wie Fettalkohole und Sterole, z. B. Stearylalkohol, Cetylalkohol, Cetylstearylalkohol, Cholesterol, Sorbitanfettsäureester wie z. B. Sorbitanmonooleat, -palmitat, und -stearat, Polyoxyethylen-sorbitanfettsäureester wie die Polysorbate, Polyethylenfettsäureglyceride, wie die Macrogole, Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-fettalkohole, Glycerolfettsäureester und macromolekulare Tenside wie z. B. Poloxamere und Polyether.

Erfindungsgemäß sind neben den 3-20% nichtionischer und anionischer Tenside für die eigentliche Waschleistung, weitere 2-20% dieser die Zerfallsbeschleunigung optimierenden Stoffe enthalten.

Dabei sind es besonders bevorzugt etwa 5-10%.

Zur Herstellung von kalandrierten Formen die entweder eine Tabletten-, Kissen-, Pastillen-, Mandel-, oder Brikkettform haben können, wird erfindungsgemäß der aus einem Extruder/oder Kneter austretenden oder über eine Pumpe geförderten Strang in zwei gegenläufige Kalandrierwalzen eingeführt, wobei entweder beide oder auch nur eine der Kalandrierwalzen eine formgebende Vertiefung haben können.

Wird während des eigentlichen Extrusions oder Knetvorganges eine Flüssigkeit, z. B. Wasser zugesetzt, kann nach dem Formgebungsschritt ein Trocknungsschritt angeschlossen werden in dem die rundern oder kalandrierten Formen z. B. in einem Wirbelschichtgranulator getrocknet werden.

Alternativ ist es aber auch möglich während des Extrusionsvorganges über einen sogenannten Vakuumvorstoß den Anteil an Flüssigkomponente in der Mischung über die Steuerung der Temperatur- und Vakuumverhältnisse einzustellen. Die Fähigkeit der beschränkten Flüssiganteile im Stoffgemisch zu erweichenden Plastifizierung, nehmen mit steigender Temperatur zu.

Das äußere Erscheinungsbild des erfindungsgemäßen Verarbeitungsschrittes ähnelt etwa der Plastifizierung von Kunststoffgranulaten zur formgebend verpreßbaren Masse. Ebenso wie dort kann auch in der erfindungsgemäß vorgenommenen Homogenisierung und Verdichtung des primär anfallenden trocken erscheinenden Stoffgemisches zur formgebend verpreßbaren Masse eine beschränkte Steigerung der Massetemperatur unterstützend wirken. Der intensive Vermischungsvorgang beispielsweise durch Verkneten kann aus sich heraus zur gewünschten Temperatursteigerung führen. Erforderlichenfalls kann aber auch zusätzlich eine gezielte Temperaturregulierung von außen vorgenommen werden. Dies geschieht z. B. über die einzelnen Schüsse des Extrudergehäuses. Dabei muß zwischen Form-

massen unterschieden werden, die temperaturempfindliche Substanzen enthalten oder nicht. Durch den Energieeintrag während des Extrudierens steigt die Temperatur der Formmasse, so daß insbesondere beim Extrudieren der erstgenannten Formmasse gekühlt werden muß, um eine Zersetzung zu vermeiden.

Erfindungsgemäß ist es möglich während des Extrusions oder Knetvorganges zu einem beliebigen Zeitpunkt weitere Komponenten in den Extruder/Kneter zuzugeben. Dabei kann es sich z. B. um wäßrige Lösungen oder Dispersionen von Enzymen handeln, die einer starken Knet-/Schereinwirkung des Verfahrens in kritischen Zonen nicht standhalten würden. Eine solche Zudosierung kann über Pumpen in die einzelnen Schüsse z. B. des Extruders erfolgen.

Die Schnecken können gleich- oder gegenläufig, nicht-kämmend, kämmend oder dichtkämmend angeordnet sein. Bevorzugt wird eine gleichläufige kämmende Anordnung.

Auch das Anflanschen an den Extruder durch eine seitlich angebrachte Maschine und die damit verbundene Mischungs- oder Vorproduktzuführung über einen weiteren Extruder oder eine weitere Knet/Misch- und Pump-Kombination ist möglich.

Zunächst kann in an sich bekannter Weise ein Vorgemisch der festen und der gegebenenfalls mitverwendeten beschränkten Anteile an Flüssigkeitskomponenten hergestellt werden.

So können auf dem Wege der Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver aber auch ganz einfach die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als Reinstoffe in feinteiligem Zustand miteinander vermischt werden. Die Gesamtmasse des Vorgemisches wird kurz nachgemischt, wobei die jeweiligen Stoffanteile so gewählt sind, daß ein bevorzugt rieselfähiges Vorgemisch anfällt, das zur Beschickung einer Homogenisieranlage geeignet ist.

Um den Prozeß jedoch kontinuierlich mit hohem Durchsatz betreiben zu können, wird es bevorzugt, die Bestandteile des Endproduktes z. B. über ein differentielles Wägesystem in den Extruder oder Kneter zu dosieren. Auf diese Art und Weise ist auch ein Nachfüllen der Dosiereinrichtungen während des Extrusionsvorganges möglich.

Je nach Gutbeschaffenheit wird die benötigte Menge an Flüssigphase und das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und Gleitmittel als bevorzugt wäßrige Paste bzw. Waschmittel Gel eingemischt. Gewünschtenfalls können auch noch weitere Feststoffkomponenten der Vormischung zugegeben oder im Extruder über getrennte Dosiereinrichtungen zudosiert werden. Als Plastifizierungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt, wobei der Wasseranteil der Formulierung während des Knet- und Mischprozesses 0,1 bis 15 Gew.-% beträgt.

Als Homogenisiervorrichtung werden bevorzugt Kneter beliebiger Ausgestaltung, die auch z. B. in der Kunststofftechnologie zum Mischen eingesetzt werden, z. B. solche Vorrichtungen die in "Mischen beim Herstellen und Verarbeiten von Kunststoffen", H. Pahl, VDI-Verlag, 1986 beschrieben werden eingesetzt. Beispielsweise können Extruder, dynamische und statische Mischer, Rührkessel, einwellige und mehrwellige Rührwerke sowie vorzugsweise Misch-Knetreaktoren der Firma List, Extruder der Firma Buss AG mit einwelligen oszillierenden Antrieb sowie ein- oder zweiwellige Extruder der Firma Werner und Pfleiderer eingesetzt werden.

Die Konfiguration der Extruder/oder Knetschnecken ist beliebig variierbar. Sie sollte im optimierten Fall eine wirtschaftlich schnelle Förderung bei ausreichender Durchmischung der Matrix und genügendem Energieeintrag gewährleisten. Aus diesem Grund sind Förder-, Knet- und Misch-elemente mit abgestimmter Stegbreite, Gangtiefe, Gangstei-

gung und Gangsteigungsrichtung zu kombinieren. Es kann dabei zweckmäßig sein, in dem Schritt der Homogenisierung das zu verpressende Gut auf mäßige Temperaturen, beispielsweise auf 35 bis 80°C, einzustellen, bevorzugt werden Temperaturen von 45–60°C.

Unter der Schereinwirkung der Knetvorrichtung wird das Vorgemisch verdichtend plastifiziert und unmittelbar anschließend durch die Bohrungen zu feinen Strängen oder durch eine Breitschlitzdüse zu einem Band ausgetragen.

Diese Stränge bzw. Bänder werden im Ausmaß ihrer Ausbildung zu kalandrierten Produkten der gewünschten Dimension zerteilt. Bei den kalandrierten Produkten sind Größen je nach Formgestaltung von einem Durchmesser ab 3 mm×3 mm×3 mm bis zu 6 cm×6 cm×6 cm bevorzugt aber 1–2 cm (Höhe) × 3–5 cm (Breite) × 3–5 cm (Tiefe) herstellbar.

Ein Vorteil des Verfahrens ist die mannigfache Möglichkeit der Formgestaltung der erfindungsgemäßen Produkte aus dem Formgebungsprozeß.

Zur Durchführung dieses formgebenden Verfahrensschrittes ist erfindungsgemäß insbesondere das folgende Verfahren geeignet:

Das wird, vorzugsweise kontinuierlich mittels eines differentiellen Wägesystems, einem 2-Schnecken-Knetzer/Extruder zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-/Düsenkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur, beispielsweise also auf max. 60°C aufgeheizt sind. Die einzelnen Temperaturzonen bilden beispielsweise folgendes Temperaturprofil:

Schuß 1 : 30°C
 Schuß 2 : 40°C
 Schuß 3 : 50°C
 Schuß 4 : 50°C
 Schuß 5 : 50°C
 Düse: 60°C.

Das durch eine Schlitzdüse austretende Produktband wird in eine Kalandriereinrichtung geführt, die aus zwei Formwalzen besteht, die jeweils eine Halbform des fertigen Produktes als Vertiefung tragen.

Die Kalandriereinrichtung kann optional zur besseren Verarbeitung gekühlt oder aber geheizt werden. Auf diese Art und Weise läßt sich das Herauslösen der Produktformen steuern.

Die Kalandrierung wird bei Massetemperaturen im Bereich zwischen und 75°C, vorzugsweise zwischen 30 und 70°C, durchführt und durch Kühlung – insbesondere mittels Kaltluft – die austretenden plastifizierten Stränge vor und/oder während ihrer Zerteilung wenigstens oberflächlich abkühlt und antrocknet.

Eine Kühlung, insbesondere mit Kaltluft direkt nach dem Austritt des Formmassen-Bandes ist nur dann notwendig, wenn eine partielle Entfernung von Oberflächenwasser auf der zu kalandrierten Massen erforderlich ist.

Aus dem kalandrierten-Produktstrang entstehen runde Tabletten, der Form von 1,5 cm Höhe, sowie 3,5 cm Durchmesser, die nach dem Kalandrieren auf ein Luftband zur weiteren Abkühlung gegeben werden. Zur Entfernung der Preßnaht können sie optional in einem Mischer oder im Wirbelbett behandelt werden.

Durch den Extrusions und Kalandrierungsprozeß ist es zudem möglich, mehrschichtige Formen herzustellen, die in mehreren Stufen ihre Inhaltstoffe abgeben können. Gedacht ist hierbei z. B. an eine Koextrusion bei der verschiedene Schichten zusammengeführt werden und anschließend z. B. durch Kalandrierung oder Stanzen in die gewünschte Zubereitungsform gebracht werden können.

Ein weiteres Problem stellt die gleichmäßige Verteilung der zu verarbeitenden Masse auf den gesamten Querschnitt der die düsenartigen Bohrungen enthaltenden Formgebungsplatte des Granulierkopfs oder der Düsenleiste dar.

Dieses Problem kann über eine Düse gelöst werden, deren Spalt über eine Membran reguliert werden kann, wie sie in der Literatur unter dem Begriff Blattfedermembran bekannt ist.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich auf einfache und wirtschaftliche Weise geformte Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen herstellen. Überraschenderweise lassen sich auch wasserhaltige Formulierungen mit einem relativ hohen Anteil an anorganischen Gerüstmaterialien schnell und sicher zu gleichmäßigen, kompakten Formkörpern verarbeiten. Die Formkörper zeigen keinerlei Neigung zum Verkleben und lösen sich spontan aus den Vertiefungen der Kalandrierwalzen.

Beispiel

Herstellung von Waschmittel in Tablettenform

Die Einsatzstoffe wurden in den folgenden Mengen verwendet:

Tensidgemisch 17,3 Gew.-%
 calcinierte Soda 20,0 Gew.-%
 Zeolith 31,3 Gew.-%
 MA-AS-Copolymer¹⁾ 8,6 Gew.-%
 Alkylbenzolsulfonatpaste²⁾ 15,0 Gew.-%
 Lecithin 5,0 Gew.-%
 Na₂SO₄ 2,8 Gew.-%

¹⁾ Copolymer aus 30 Gew.-% Maleinsäure und 70 Gew.-% Acrylsäure

²⁾ 55 gew.-%ige wäßrige Paste.

Die Einsatzstoffe wurden über eine kontinuierlich arbeitende Dosiervorrichtung in ein zwei-Schnecken-Extruder (ZSK 30, Firma Werner & Pfleiderer) eindosiert. Weiterhin wurde kontinuierlich Wasser (5 ml/min) als weichmachendem Zusatz, der die Masse extrudierfähig hielt, zudosiert.

Schuß 1 : 30°C
 Schuß 2 : 40°C
 Schuß 3 : 50°C
 Schuß 4 : 50°C
 Schuß 5 : 50°C
 Düse: 60°C.

Im Schuß 4 war gleichzeitig ein Vakuum von 100–300 mbar angelegt.

Kalandrierung

Durch eine Breitschlitzdüse wurde das Extrudat-Band in einen Rollenkalender eingezogen, der die Tablettenform aus dem Band preßt. Die gepreßte Form fällt in der Regel bereits vereinzelt aus der Kalandrierwalze. Zur weiteren Abkühlung läuft das Produkt über ein Band, das mit kalter, konditionierter Luft beaufschlagt wird. Stege und Ränder werden anschließend durch einen Prozeß im Mischer entfernt. Das dort anfallende Feingut konnte wieder recycelt und in den Prozeß zurückgegeben werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von festen, geformten Waschmittelformulierungen, **dadurch gekennzeichnet**

net, daß das Gemisch der Einsatzstoffe einem Knet- und Mischprozeß unterworfen und nach Extrusion durch Kalandrierung ausgeformt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Knet- und Mischprozeß in einem Extruder 5 vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalandrierung durch zwei gegenläufig rotierende Walzen mit jeweils einer Halbform des Waschmittelkörpers durchgeführt wird. 10

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalandrierung durch zwei gegenläufig rotierende Walzen durchgeführt wird, wobei nur eine Walze mit einer formgebenden Vertiefung versehen ist, während die andere Walze eine glatte Oberfläche aufweist. 15

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch der Einsatzstoffe Wasser als Plastifizierungsmittel kontinuierlich zudosiert wird. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65